

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА НА ГЛУБИНУ И ФОРМУ ОБРАТИМЫХ АНОДНЫХ ПИКОВ НА СТАЦИОНАРНОМ РТУТНОМ КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

В. Е. ГОРДОВЫХ

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

На глубину и форму анодных пиков влияет большое число различных факторов. Полной количественной теории влияния факторов на анодные пики пока не существует. В настоящее время отсутствует также какая-либо классификация этих факторов. Одним из возможных вариантов такой классификации, по нашему мнению, могла бы служить группировка факторов в соответствии с двумя стадиями метода АПН: а) стадии электролитического концентрирования металла из раствора и б) стадии электроокисления сконцентрированного металла при наложении на электрод линейно-меняющегося потенциала.

К первой группе факторов относятся концентрация ионов металла в растворе, потенциал накопления, время концентрирования, объем раствора, размеры и форма стационарного электрода, коэффициент диффузии и заряд ионов металла в данном электролите и, наконец, гидродинамические условия проведения накопления. Эта группа факторов влияет главным образом на глубину пика, так как от них зависит концентрация металла в амальгаме, и не влияет на форму пика¹⁾.

На второй стадии на анодные пики влияют следующие факторы: концентрация металла в амальгаме, скорость изменения потенциала, степень необратимости электродного процесса, размеры и форма электрода, коэффициент диффузии металла в ртути, число электронов, участвующих в электрохимической реакции, гидродинамические условия проведения электроокисления. Эта группа факторов влияет как на глубину, так и на форму пиков. Следует отметить, что размеры и форма электрода входят в обе группы факторов и, как следствие этого, их влияние на анодный пик особенно сложно²⁾ [1, 2].

Если влияние таких факторов, как концентрация ионов и атомов металла, довольно очевидно, то влияние большинства других факторов часто трудно предсказать без проведения специального исследования. В настоящей работе более подробно рассматривается влияние скорости изменения потенциала на глубину и форму обратимых анодных пиков, поскольку этот вопрос практически не освещен в литературе.

¹⁾ Размеры и форма электрода и в небольшой степени коэффициент диффузии ионов металла влияют также и на форму пика.

²⁾ Мы рассматриваем здесь «чистые пики» и не принимаем во внимание такие осложняющие явления, как взаимное влияние металлов в сложных амальгамах, образование нерастворимых пленок на поверхности электрода, образование пересыщенных амальгам и пр.

Ранее [3] нами показано, что глубина обратимого пика равна

$$I = K \omega^{1/2} \psi(\varepsilon), \quad (1)$$

где I — глубина пика; K — коэффициент; ω — скорость изменения потенциала; $\psi(\varepsilon)$ — некоторая функция, зависящая от параметра

$$\varepsilon = \frac{1}{r} \sqrt{\frac{D}{z \omega}}.$$

Наличие функциональной зависимости функции ψ от параметра ε приводит к тому, что анодные пики на стац. р. к. э. не подчиняются известной закономерности, даваемой уравнением Шевчика [4]. В рассматриваемом нами случае не должна наблюдаться строго корневая зависимость глубины пика от скорости изменения потенциала. Действительно, если I_1 — глубина пика, полученная при скорости изменения потенциала ω_1 , а I_2 — глубина пика, полученная при другой скорости ω_2 , то

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{\omega_2^{1/2}}{\omega_1^{1/2}} \frac{\psi(\varepsilon_2)}{\psi(\varepsilon_1)} = \kappa \frac{\omega_2^{1/2}}{\omega_1^{1/2}}, \quad (2)$$

где

$$\kappa = \psi(\varepsilon_2)/\psi(\varepsilon_1).$$

Принимая во внимание, что при уменьшении параметра ε величина функции ψ растет [3,5], находим, что $\kappa > 1$, когда $\varepsilon_2 < \varepsilon_1$, или, в частности, когда $\omega_2 > \omega_1$. На рис. 1 приведена теоретическая кривая в координатах $\lg I - \lg \omega$, построенная для малых значений параметра ε ($\varepsilon < 0,2$). Из соотношения (2) и рис. 1 можно сделать следующие выводы:

1. Глубина анодного пика на стац. р. к. э. зависит от скорости изменения потенциала более сложным образом по сравнению с глубиной катодного пика на плоском электроде. При этом зависимость глубины анодного пика от скорости изменения потенциала всегда должна быть более сильной, чем корневая.

2). Зависимость глубины анодного пика от скорости изменения потенциала постепенно усиливается с ростом параметра ε , т. е. при уменьшении скорости изменения потенциала и (или) радиуса стац. р. к. э. Можно показать [3], что при стремлении ε к бесконечности зависимость глубины пика от скорости изменения потенциала должна стремиться к линейной. Наоборот, при уменьшении параметра ε эта зависимость постепенно приближается к корневой и в пределе при $\varepsilon = 0$ должна наблюдаться чисто корневая зависимость глубины пика от скорости изменения потенциала.

Физически эти выводы теории можно, по нашему мнению, объяснить следующим образом. По мере увеличения скорости изменения потенциала растет и градиент концентрации вблизи поверхности электрода, так как из-за медленности скорости диффузии убыль ве-

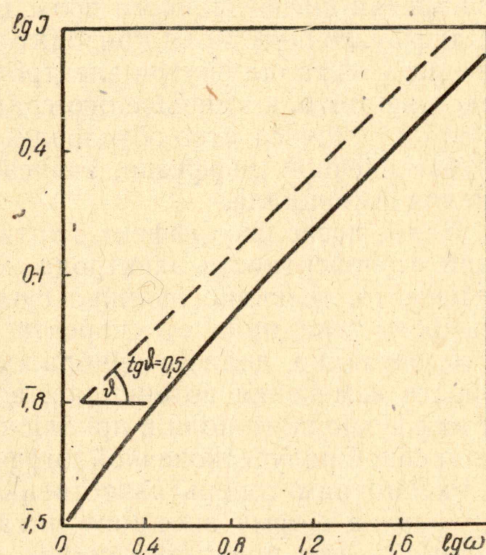


Рис. 1. Теоретическая зависимость глубины анодного пика на стац. р. к. э. от скорости изменения потенциала.

щества в приэлектродном пространстве не успевает компенсироваться его подводом к поверхности электрода. Следовательно, причиной роста глубины пика при увеличении скорости изменения потенциала является конечная скорость диффузии деполяризатора.

Конкретный вид зависимости глубины пика от скорости изменения потенциала определяется диффузионными параметрами системы (полубесконечная или ограниченная диффузия, размер и форма электрода и пр.). Так, в случае линейной полубесконечной диффузии выполняется соотношение

$$\frac{K'}{w^{1/2}} = \text{const}, \quad (3)$$

где K' — константа катодного или анодного пика, полученного в условиях линейной полубесконечной диффузии, определяемая уравнением $I_i = K'_i C_i$.

В случае сферической диффузии соотношение (3), как это было показано выше, не выполняется, причем

$$\frac{K''}{w^{1/2}} = f(w) \neq \text{const}, \quad (4)$$

где K'' — константа катодного пика на стац. р. к. э. или константа анодного пика, полученного при электрорастворении металла из стац. р. к. э.

Физически соотношение (4) отражает факт расширения (сферическая полубесконечная диффузия) или сжатия (ограниченная сферическая диффузия) диффузионного поля по мере удаления фронта диффузии в глубь раствора или стационарного капельного электрода. При этом чем меньше скорость изменения потенциала, тем дальше успевает отойти фронт диффузии и тем больше будут сказываться эффекты сжатия или расширения диффузионного поля. В условиях метода АПН эффект сжатия диффузионного поля приводит к более быстрому выравниванию концентрации металла внутри электрода из-за истощения амальгамы и, как следствие этого, к уменьшению градиента концентрации, а значит, и тока. Это обстоятельство обуславливает более сильную, чем при линейной полубесконечной диффузии, зависимость глубины пика от скорости изменения потенциала.

Далее поскольку эффект сжатия зависит от расстояния фронта диффузии от поверхности электрода, которое в свою очередь зависит от времени, то, очевидно, должна существовать некоторая переменная зависимость тока пика от скорости изменения потенциала. Эта зависимость, очевидно, должна приближаться к корневой по мере увеличения скорости изменения потенциала, вследствие уменьшения эффекта сжатия диффузионного поля и приближения условий эксперимента к условиям линейной полубесконечной диффузии.

Рассмотрим теперь качественно влияние скорости изменения потенциала на форму анодного пика на стац. р. к. э. Ранее нами показано [3], что при уменьшении скорости изменения потенциала потенциал анодного пика на стац. р. к. э. сдвигается в отрицательную сторону и, как следствие этого, возрастает крутизна восходящей ветви пика. Вместе с тем из уравнения нисходящей ветви пика [3]

$$i = \frac{2zFSDC}{r} e^{-\frac{\pi^2 D}{r^2} \frac{(\varphi - \varphi^*)}{w}} \quad (5)$$

следует, что при уменьшении скорости изменения потенциала крутизна нисходящей ветви также увеличивается. Все это должно приводить

к уменьшению ширины полупика анодного пика и повышению разрешающей способности метода АПН при уменьшении скорости изменения потенциала.

Совместное влияние кривизны и ограниченности объема стац. р. к. э. вместе с малостью рабочих скоростей изменения потенциала, обычно применяемых в практике АПН, приводит к сужению анодных пиков по сравнению с катодными пиками, полученными при высоких скоростях изменения потенциала (порядка нескольких *в/сек*). Таким образом, осциллографическая полярография¹⁾ уступает методу АПН как по чувствительности (из-за отсутствия накопления), так и по разрешающей способности (из-за высоких скоростей изменения потенциала).

Все эти выводы теории ранее проверены нами экспериментально на примере обратимых пиков свинца, кадмия и таллия [3].

Выводы

1. Теоретически рассмотрено влияние скорости изменения потенциала на глубину и форму обратимых анодных пиков. Показано, что в условиях амальгамной полярографии с накоплением на стац. р. к. э. зависимость глубины пика от скорости изменения потенциала должна быть всегда более сильной, чем корневая. При уменьшении скорости изменения потенциала эта зависимость должна приближаться к линейной. Качественно показано, что при уменьшении скорости изменения потенциала ширина полупика уменьшается, а разрешающая способность метода АПН возрастает.

2. Рассмотрено влияние эффекта сжатия диффузионного поля на характер зависимости глубины анодного пика на стац. р. к. э. от скорости изменения потенциала.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг. Изв. СО АН СССР, 5, 76, 1962.
2. А. Г. Стромберг. Завод. лабор., 29, 387, 1963.
3. В. Е. Городовых. Кандидатская диссертация. Томск, 1964.
4. O. Sevcik, Coll. Czech. Chem. Commun., 13, 349, 1948.
5. В. Е. Городовых, А. Г. Стромберг, Б. Ф. Назаров. Изв. ТПИ. (в печати).

¹⁾ Имеется в виду полярографическое определение примесей непосредственно из разбавленных растворов по их катодным пикам и с использованием высоких скоростей изменения потенциала.